

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-40724

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 49/00		Z		
C 0 8 K 3/04	KAB			
C 0 8 L 61/04	LMS			
			G 0 3 G 9/ 08	1 0 1
				3 2 1
○	審査請求	未請求	請求項の数4	FD (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-201313

(22)出願日 平成6年(1994)8月2日

(71)出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72)発明者 博多 俊之

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式
会社大竹工場内

(72)発明者 寶来 茂

広島県大竹市明治新開1番4戸田工業株式
会社大竹工場内

○

(54)【発明の名称】 球状複合体粒子粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 強度が大きく、しかも、大きな飽和磁化値と適当な導電率を有する球状複合体粒子粉末及び該球状複合体粒子粉末が工業的に得られる製造方法を提供する。

【構成】 磁性粒子粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより生成されるカーボンとからなる球状複合体粒子であって、平均粒子径が1~1000 μ mである球状複合体粒子からなる球状複合体粒子粉末。この球状複合体粒子粉末は、磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂をバインダとして結合してなる平均粒子径が1~1000 μ mの球状複合体粒子を不活性雰囲気中350℃以上の温度で加熱処理して前記熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性粒子粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより生成されるカーボンとからなる球状複合体粒子であって、平均粒子径が1～1000 μ mであることを特徴とする球状複合体粒子からなる球状複合体粒子粉末。

【請求項2】 磁性粒子粉末の含有量が80～98重量%、熱硬化性樹脂の含有量が13重量%以下、熱硬化性樹脂を炭化させることにより生成されたカーボン含有量が2～15重量%である請求項1記載の球状複合体粒子粉末。

【請求項3】 熱硬化性樹脂がフェノール樹脂又はエポキシ樹脂である請求項1又は請求項2記載の球状複合体粒子粉末。

【請求項4】 磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂をバインダとして結合してなる平均粒子径が1～1000 μ mの球状複合体粒子を不活性雰囲気中350℃以上の温度で加熱処理して前記熱硬化性樹脂の一部を炭化させることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかの請求項に記載の球状複合体粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、強度が大きく、しかも、大きな飽和磁化値と適当な導電率を有する球状複合体粒子粉末およびその製造方法に関するものである。

【0002】本発明に係る球状複合体粒子粉末の主な用途は、磁性キャリアや磁性トナー等の静電潜像現像剤用材料、電磁波吸収材用材料、電磁波シールド用材料、ブレーキシューや研磨用材料、潤滑用材料、磁気分離用材料、磁石用材料、イオン交換樹脂用材料、固定化酵素担体用材料、ディスプレイ用表示材料、制振用材料、塗料用材料、ゴム・プラスチック用着色材料、充填材料、補強材料等である。

【0003】

【従来の技術】近年、新製品の開発や新用途の開拓がさかんであり、そのため高度の性能や新規な機能を有する材料の研究・開発が活発である。

【0004】前述した各種分野においても例外ではなく、異種材料相互の組み合わせや異種特性の併有等が種々試みられており、大きな飽和磁化値と適当な導電性との両特性を備えた球状複合体粒子粉末は、現在、強く要求されている。

【0005】更に、加工、処理、使用等に際して球状複合体粒子粉末の諸特性を十分維持、発揮させるためには、強度ができるだけ大きいと共に、充填性、流動性が大きい球状粒子であることが要求されている。

【0006】従来、磁性と導電性との両特性を備えた粒子としては、鉄等の金属粉末やフェライト等の金属酸化物粉末が知られている。

【0007】また、各種粒子に導電性を付与する方法と

しては、①金属粒子、セラミック粒子又はプラスチック粒子の粒子表面にスパッタリングやCVD法によって金属を被覆する方法（特開昭62-250172号公報）や②セラミック粒子又はプラスチック粒子の粒子表面に無電解メッキ法によって金属を被覆する方法（特開平63-18096号公報）等がある。

【0008】また、③機械的衝撃を与えて、カーボンブラックを固着させた樹脂粒子を磁性粒子の表面に被着固定化する方法（特開平2-13969号公報）、④磁性粉末とバインダー樹脂からなる複合粒子表面に導電性微粒子を付着させる方法等がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】強度が大きく、しかも、大きな飽和磁化値と適当な導電性との両特性を備えた球状複合体粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出公知の方法による場合には、未だこのような特性を備えた粒子は得られていない。

【0010】即ち、前出鉄等の金属粉末は、その形状が不定形であるから使用に際して充填が困難であったり、ビヒクルへの分散が十分ではないので、その機能を十分発揮させることができず、しかも、酸化されやすいため、その取扱いが非常に難しい。前出フェライト等の金属酸化物粉末は、球状のものも存在しており、空気中において安定ではあるが、導電性が十分ではない。

【0011】前出①及び②に記載の方法による場合には、粒子の表面に被覆されている導電層が機械的シェアーにより剥離しやすく、経時的に導電性が低下する。そして、特に①の方法においては、処理コストが高く、かつ特殊な装置が必要であり、②の方法においては、メッキ廃液の処理の問題がある。

【0012】前出③及び④の方法においても、粒子の表面に被覆されている表面導電層が機械的シェアーにより剥離しやすいものである。さらに④の方法は、磁性粒子の含有量が少ないので飽和磁化値が小さいものである。

【0013】そこで、本発明は、導電磁性体粒子の剥離や離脱が生じることがないように、強度が大きく、しかも、大きな飽和磁化値と適当な導電率を有する球状複合体粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次のとおり本発明によって達成できる。

【0015】即ち、本発明は、磁性粒子粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより生成されるカーボンとからなる球状複合体粒子であって、平均粒子径が1～1000 μ mであることを特徴とする球状複合体粒子からなる球状複合体粒子粉末及び磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂をバインダとして結合してなる平均粒子径が1～1000 μ mの球状複合体粒子を不活性雰囲気中350℃以上の温度で加熱処理して前記熱硬化性樹脂を炭化させることからなる前記球状複合体粒子粉

末の製造法である。

【0016】本発明の構成を詳しく説明すれば、次の通りである。

【0017】先ず、本発明に係る球状複合体粒子粉末について述べる。

【0018】磁性粒子粉末としては、マグネタイト、ガンマ酸化鉄等の磁性体酸化鉄、鉄以外の金属(Mn、Ni、Zn、Mg、Cu等)を一種又は二種以上含有するスピネルフェライト、バリウムフェライト等のマグネトプランバイト型フェライト、表面に酸化層を有する鉄や合金の微粒子粉末を用いることができる。その形状は、粒状、球状、針状のいずれであってもよい。特に高飽和磁化を要する場合には、鉄等の磁性粒子粉末を用いることができるが、化学的な安定性を考慮すると、マグネタイト、ガンマ酸化鉄等の磁性酸化鉄を含むスピネルフェライト及びバリウムフェライト等のマグネトプランバイト型フェライトの磁性粒子粉末を用いることが好ましい。

【0019】磁性粒子粉末の含有量は、80~98重量%が好ましい。80重量%未満の場合には、飽和磁化値が不十分になりやすく、98重量%を超える場合には、強磁性体粒子間の結着が弱く、強度が小さくなりやすい。飽和磁化値及び強度を考慮すると80~95重量%が好ましい。

【0020】本発明に係る熱硬化性樹脂としては、通常使用されるフェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂等が使用できる。粒子強度を考慮すれば、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂が好ましい。

【0021】本発明に係る熱硬化性樹脂の含有量は、13重量%以下であることが好ましい。13重量%を超える場合には、所望の導電性が得られなくなる。導電性を考慮すると10重量%以下が好ましい。

【0022】本発明におけるカーボンの含有量は、熱硬化性樹脂に対し2~15重量%である。2重量%未満の場合には、導電性が不十分となりやすく、しかも、粒子の強度が小さくなりやすい。15重量%を超える場合には、飽和磁化値が低下しやすい。導電性、飽和磁化値を考慮すると2~11重量%が好ましい。

【0023】本発明に係る球状複合体粒子の平均粒子径は1~1000 μ mである。平均粒子径が1 μ m未満の粒子は、二次凝集しやすく、1000 μ mを超えるものは機械的強度が不十分になりやすく、充填材等として使用される場合、破壊が生じる場合が生じやすい。各々の用途によって平均粒子径は適宜選択すればよい。例えば、キャリア、トナー等の現像剤としては、平均粒子径1~300 μ m、好ましくは2~200 μ mのものが使用できる。

【0024】本発明に係る球状複合体粒子は、ほぼ球形を呈している。そのため、分散性・流動性に優れ、機械

的強度にも優れているものである。

【0025】本発明においては、球形度が最大径wに対する最小径lの比が0.7~1.4の球状複合体粒子が得られる。好ましくは球形度が0.8~1.3である。球形度が0.7未満の場合又は1.4を超える場合には、分散性、流動性が十分な複合体粒子が得られ難い。

【0026】次に、前記の通りの本発明に係る球状複合体粒子粉末の製造法について述べる。

【0027】本発明に係る球状複合体粒子は、磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂をバインダとして結合してなる平均粒子径が1~1000 μ mの球状複合体粒子を不活性雰囲気中350℃以上の温度で加熱処理して前記熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより得られる。

【0028】磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂をバインダとして結合してなる球状複合体粒子は、磁性粒子粉末及び塩基性触媒の存在下でフェノール類とアルデヒド類とを水性媒体中で反応・硬化させることにより生成させることができる。

【0029】また、磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂をバインダとして結合してなる球状複合体粒子は、磁性粒子の存在下で、ビスフェノール類とエピハロヒドリンとをアルカリ性水性媒体中で反応・硬化させるか、又は、未硬化エポキシ樹脂を水性媒体中で硬化させて、磁性粒子と硬化したエポキシ樹脂とからなる複合体粒状物を生成させるにあたり、前記磁性粒子として、表面が親油化処理されている磁性粒子を用いることにより得られる。

【0030】先ず、前者の熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である場合について述べる。

【0031】本発明における磁性粒子粉末の種類は前述した通りであり、その粒子径は、0.01~10 μ mであることが望ましく、磁性粒子粉末の水性媒体中における分散と生成する球状複合体粒子の強度を考慮すれば、0.05~5 μ mであることが好ましい。

【0032】そして、磁性粒子は、あらかじめ親油化処理をしておくことが望ましく親油化処理がされていない磁性粒子を用いる場合には、球状複合体粒子を得ることが困難となる場合がある。

【0033】親油化処理は、シラン系カップリング剤やチタネート系カップリング剤等のカップリング剤で処理する方法又は界面活性剤を含む水性溶媒中に磁性粒子を分散させ、粒子表面に界面活性剤を吸着させる方法等がある。

【0034】シラン系カップリング剤としては、疎水性基、アミノ基、エポキシ基を有するものがあり、疎水性基を有するシラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシ)シラン等があり、チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリドデシルベンゼン

5

スルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート等がある。

【0035】アミノ基を有するシラン系カップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等がある。

【0036】エポキシ基を有するシラン系カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）トリメトキシシラン等がある。

【0037】界面活性剤としては、市販の界面活性剤を使用することができ、磁性粒子や該粒子表面に有する水酸基と結合が可能な官能基を有するものが望ましく、イオン性で言えばカチオン性、あるいはアニオン性のものが好ましい。

【0038】上記いずれの処理方法によっても本発明の目的を達成することができるが、フェノール樹脂との接着性を考慮するとアミノ基、あるいはエポキシ基を有するシラン系カップリング剤による処理が好ましい。

【0039】磁性粒子粉末の量は、フェノール類に対して重量で0.5～200倍が好ましく、生成する球状複合体粒子の強度を考慮すると、4～100倍であることがより好ましい。

【0040】塩基性触媒としては、通常のレゾール樹脂製造に使用される塩基性触媒が使用される。例えば、アンモニア水、ヘキサメチレンテトラミン及びジメチルアミン、ジエチルトリアミン、ポリエチレンイミン等のアルキルアミンが挙げられる。これら塩基性触媒のフェノール類に対するモル比は、0.02～0.3が好ましい。

【0041】フェノール類としては、フェノールの他、m-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、o-プロピルフェノール、レゾルシノール、ビスフェノールA等のアルキルフェノール類、及びベンゼン核又はアルキル基の一部又は全部が塩素原子臭素原子で置換されたハロゲン化フェノール類等のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられるが、この中でフェノールが最も好ましい。フェノール類としてフェノール以外の化合物を用いた場合には、粒子が生成し難かったり、粒子が生成したとしても不定形状であったりすることがあるので、形状性を考慮すれば、フェノールが最も好ましい。

【0042】アルデヒド類としては、ホルマリン又はパラアルデヒドのいずれかの形態のホルムアルデヒド及びフルフラール等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが特に好ましい。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比は、1～2が好ましく、特に好ましくは1.1～1.6である。アルデヒド類のフェノール類に対するモル比

6

が1より小さいと、粒子が生成し難かったり、生成したとしても樹脂の硬化が進行し難いために、生成する粒子の強度が弱かったりする傾向があり、一方、アルデヒド類のフェノール類に対するモル比が2よりも大きいと、反応後に水性媒体中に残留する未反応のアルデヒド類が増加する傾向がある。

【0043】球状複合体粒子は、70～90℃の温度範囲で反応と同時に硬化反応を進行させた後、40℃以下に冷却すると、球状複合体粒子を含む水分散液が得られる。

【0044】次いで、この水分散液を濾過、遠心分離等の常法に従って固液を分離した後、洗浄・乾燥することにより、球状複合体粒子が得られる。

【0045】反応においては、必要により懸濁安定剤を存在させてもよい。

【0046】懸濁安定剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールのような親水性有機化合物及びフッ化カルシウムのようなフッ素化合物、硫酸カルシウム等の水に不溶性の無機塩類等が挙げられる。

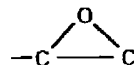
【0047】次に、後者の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合について述べる。

【0048】表面が親油化処理されている磁性粒子は、前記磁性粒子と親油化処理剤とを単に混合する方法、又は前記磁性粒子と親油化処理剤とを水性溶媒中で混合して粒子表面に親油化処理剤を吸着させる方法等のいずれの方法によっても得ることができる。

【0049】親油化処理剤としては、親油基を有するチタネート系、シラン系等のカップリング剤、シリル化剤、並びにシリコンオイル等を使用することができ、殊に、エポキシ樹脂と反応しうる官能基（-NH₂、化1等）を持つものは、複合体粒状物自体の強度を高める等の効果を有する為好ましいものである。

【0050】

【化1】



【0051】親油基を有するチタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート等が、親油基を有するシラン系カップリング剤としては、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β

7

ー(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(以上は、エポキシ樹脂と反応しうる官能基を有するシラン系カップリング剤である。)、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン等が、シリル化剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリアルキルアルコキシシラン、トリメチルエトキシシラン等が、シリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル等が挙げられる。

【0052】親油化処理剤による処理量は、磁性粒子に対し0.1~5.0重量%である。0.1重量%未満の場合には、親油化処理が不十分なために、磁性粒子の含有量が高い複合体粒状物を得ることが困難となる。5.0重量%を越える場合には、親油化の度合いが大きすぎるために、生成した複合体粒状物同志の粘着力が増加して複合体粒状物の凝集が生じ、大きな1個の塊となるので、複合体粒状物の粒子サイズの制御が困難となる。

【0053】ビスフェノール類としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン等フェノール性水素基を2個以上有する化合物を使用することができる。経済性の面からビスフェノールAが好ましい。

【0054】ビスフェノール類の使用量は、磁性粒子に対して0.5~25重量%である。0.5重量%未満の場合には、生成するエポキシ樹脂の量が磁性粒子に対して不十分となる為に、複合体粒状物を得ることが困難となる。25重量%を越える場合には、生成するエポキシ樹脂の量が磁性粒子に対して過剰となり、磁性粒子の含有量が高い複合体粒状物を得ることが出来ない。また、複合体粒状物同志の凝集が起こりやすくなり、複合体粒状物の粒子サイズの制御が困難となる。

【0055】エビハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン等を使用することができ、エピクロルヒドリンが好ましい。

【0056】エビハロヒドリンの使用量は、磁性粒子に対して0.3~20重量%である。0.3重量%未満の場合には、生成するエポキシ樹脂の量が磁性粒子に対して不十分となる為に、複合体粒状物を得ることが困難となる。20重量%を越える場合には、生成するエポキシ樹脂の量が磁性粒子に対して過剰となり、磁性粒子の含有量が高い複合体粒状物を得ることが出来ない。また、複合体粒状物同志の凝集が起こりやすくなり、複合体粒状物の粒子サイズの制御が困難となる。

【0057】ビスフェノール類とエビハロヒドリンとの使用割合は、モル比で0.5~1.0:1.0である。0.5未満の場合には、余剰のエビハロヒドリンに起因する反応副生物等の影響により粒状化が困難となる。

1.0を越える場合には、硬化速度が速くなり、複合体粒状物が得られ難く、得られたとしても粒度分布の拡がりが大きくなる。

8

【0058】アルカリ性水性媒体は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを水に添加することによって得られる。

【0059】反応は、磁性粒子とビスフェノール類及びエビハロヒドリンとを含むアルカリ性水性媒体を硬化剤の存在下で攪拌しながら60~90℃の範囲の温度まで昇温し、約1~5時間重合反応を進行させるか、又は、磁性粒子と未硬化エポキシ樹脂とを含む水性媒体中で硬化剤の存在下で攪拌しながら、60~90℃の範囲の温度まで昇温し、約1~8時間硬化反応を進行させることによって行なわれる。

【0060】硬化剤としては、一般にエポキシ樹脂の硬化剤として広く知られている。例えば、酸無水物、アミン類を使用することができる。

【0061】未硬化エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAの両末端グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールの両末端グリシジルエーテル等の分子内に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ系化合物が使用できる。

【0062】アルカリ性水性媒体中又は水性媒体中に生成した複合体粒状物は、濾過、遠心分離等の通常の方法によって固液分離し、次いで、水洗後加熱乾燥すればよい。

【0063】本発明における球状複合体粒子の加熱処理は、不活性雰囲気下350℃以上の温度で行う。

【0064】熱処理炉としては、固定式のものと、回転式のものと等いずれの処理機でも構わないが、粒子同志の凝集を防ぐ為には、回転式のものが望ましい。

【0065】本発明における不活性雰囲気は、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスを熱処理炉中に流せばよく、コスト的な面から窒素ガスで十分である。

【0066】不活性ガスの流量は、磁性粒子粉末、特に、鉄やマグネタイト等を用いた場合には心配される酸化を防止するために1 l/min以上流すことが肝要である。

【0067】本発明における加熱は、フェノール樹脂もしくはエポキシ樹脂の一部が分解して炭化するのに必要な温度、すなわち350℃以上で処理すればよい。処理温度が350℃未満の場合には、樹脂の炭化が進行しにくく長時間を要する。350℃以上であればフェノール樹脂もしくはエポキシ樹脂の一部を炭化するには十分な温度であるが、磁性粒子粉末の組成変化による飽和磁化値の低下および樹脂分の炭化の程度を考慮した温度、時間を設定することが肝要となる。磁性粒子粉末の飽和磁化値や樹脂分の炭化の程度を制御することを考慮すればその上限値は、好ましくは450℃である。450℃を越える場合には、樹脂分の完全炭化により導電率が高くなりすぎたり、さらに高温、例えば800℃を越える場合には樹脂によって磁性粒子粉末の還元が進行しやすくなり、例えば、マグネタイトの場合は還元が進行して

一部又は全部がウスタイトや鉄となり、これらは酸化されやすく、また、酸化された場合には飽和磁化値が低下してしまう。

【0068】加熱処理時間は、加熱温度によっても変わるが、0.5～3時間の処理で十分である。

【0069】

【作用】まず、本発明において最も重要な点は、磁性粒子粉末を熱硬化性樹脂をバインダとして結合してなる平均粒子径が1～1000 μ mの球状複合体粒子を不活性雰囲気中350℃以上の温度で加熱処理して前記熱硬化性樹脂の一部を炭化させた場合には、磁性粒子粉末と熱硬化性樹脂と該熱硬化性樹脂の一部を炭化させることにより生成されるカーボンとからなる球状複合体粒子であって、平均粒子径が1～1000 μ mである球状複合体粒子を得ることができ、この球状複合体粒子は、強度が大きく、しかも大きな飽和磁化値と適当な導電率を有するという事実である。

【0070】本発明に係る球状複合体粒子が、大きな飽和磁化値と適当な導電率を有する理由について、本発明者は、球状複合体粒子を構成する樹脂が残炭率の高い熱硬化性樹脂であることと球状複合体粒子中に含有される磁性粒子粉末の含有率が80～98重量%と多いことによるものと考えている。

【0071】本発明に係る球状複合体粒子の強度が強い理由について、本発明者は、磁性粒子粉末が最密充填構造を形成するように熱硬化性樹脂によって、均一且つ強固に結合されている球状複合体粒子を被加熱処理粒子として用いたことに起因して、得られた球状複合体粒子自体も最密充填構造を形成していることによるものと考えている。本発明においては、後述する方法I Iによる強度が0.08以下と強度が大きい球状複合体粒子が得られる。

【0072】本発明においては、飽和磁化値が40～150emu/g、殊に、65～150emu/gと大きい球状複合体粒子が得られる。

【0073】本発明においては、印加電圧15Vの直流電界において、 10^{-6} ～ 10^{-4} S/cmと適当な導電率を有する球状複合体粒子が得られる。

【0074】

【実施例】次に、実施例並びに比較例により本発明を説明する。

【0075】尚、以下の実施例並びに比較例における平均粒子径はレーザー回折式粒度分布計（堀場製作所（株）製）により計測した値で示し、また、粒子の粒子形態は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製、JMS-5300）で観察したものである。

【0076】炭素量は、カーボン/サルファ・アナライザーEMIA-2200（堀場製作所製）を用いて測定した。

【0077】飽和磁化は、振動試料型磁力計VSM-3

S-15（東英工業（株）製）を用いて外部磁場10K Oeのもとで測定した値で示した。

【0078】導電率は、ホイートストンブリッジ2768（横河電機（株）製）で測定した値で示した。

【0079】球形度は、200個以上の粒子が写ったSEM写真より、1個の粒子の長軸径（l）と短軸径（w）を測定し、 l/w 比で表した。

【0080】強度は、以下のように測定した。ガラス製の100mlの瓶に、粒子50gを入れ、フタを締めた後、ペイント・コンディショナーにて60分間振とうした。振とう処理前と60分間振とう処理後のサンプル粒子の粒度分布をレーザー回折式粒度分布計にて測定し、得られた粒度分布を比較することによって強度を判定した。（方法I）

A：変化ない又はほとんど変化がない。

B：若干変化がある。

C：変化がある。

本発明の強度としては“ A ”であることが望まれる。

【0081】また、レーザー回折式粒度分布計によって、振とう前後の粒子の平均粒子径（a）（振とう前）、（b）（振とう後）とを測定し、振とう処理前の平均粒子径（a）と振とう処理後の平均粒子径（b）との差と振とう処理前の平均粒子径（a）との比： $(a-b)/a$ によって強度を示す。（方法I I）

本発明の強度としては、 $(a-b)/a < 0.1$ であることが望ましい。

【0082】フェノール樹脂の残存の有無は、下記の方法により確認した。球状複合体粒子を試料として、該試料を粉碎した後、粉碎物1gを試験管に入れ、直火で加熱する。分解生成ガスが試験管上部に凝縮したことを確かめてからいったん冷却し、蒸留水3mlを加えて煮沸して凝縮物を水に溶解した後、濾過する。この液1mlにミロン試薬を少量加え、赤色を呈すれば球状複合体粒子中にフェノール樹脂が残存していることが確認できる。ミロン試薬は水銀5gを発煙硝酸5gに溶解し、蒸留水100mlで薄めたものである。

【0083】エポキシ樹脂の残存の有無は、下記の方法により確認した。球状複合体粒子を試料として、該試料を粉碎した後、粉碎物1gを濃硫酸100mlに冷時溶解し、室温で攪拌した後、濾別して得られる液1mlに37%ホルマリンを1～2滴加えたと橙色になる。これを水の中に注いで薄めると、ただちに青色に変化すれば、球状複合体粒子中にエポキシ樹脂が残存していることが確認できる。

【0084】球状複合体粒子中の熱硬化性樹脂の残存量は、下記の方法により求めることができる。

【0085】球状複合体粒子中の熱硬化性樹脂の量は、球状複合体粒子の比重の測定値dと球状複合体粒子の飽和磁化の測定値及び強磁性体粒子の飽和磁化の測定値から算出して求めた強磁性体の含有量とから、下記のように

11

にして求めることができる。

【0086】先ず、強磁性体粒子の比重を p 、熱硬化性樹脂の比重を q 、炭素の比重を r とし、球状複合体粒子*

$$d = (x + y + z) / \{ (x/p) + (y/q) + (z/r) \} \cdots \textcircled{1}$$

次に、 $x + y + z = 100$ であるから、 $z = 100 - x - y$ で表されるとともに、強磁性体粒子の飽和磁化値を σ_1 とし、一方、球状複合体粒子の飽和磁化値を σ_p と※

$$d = 100 / \{ (x/p) + (y/q) + (100 - x - y)/r \} \cdots \textcircled{2}$$

となる。上記②式に球状複合体粒子の比重の測定値 d 、強磁性体粒子の比重 p 、熱硬化性樹脂の比重 q 、炭素の比重 r 、強磁性体の含有量 x のそれぞれを挿入すると、熱硬化性樹脂の含有量 y （重量%）を求めることができる。

【0087】＜磁性粒子粉末と硬化したフェノール樹脂との球状複合体粒子の生成＞

実施例1～3；

【0088】実施例1

ヘンシェルミキサー内に平均粒子径 $0.24\mu\text{m}$ の球状マグネタイト粒子 400g を仕込み良く攪拌した後、シラン系カップリング剤（KBM-403；信越化学（株）製） 2.0g を添加し、約 100°C まで昇温し30分間良く混合攪拌することによりカップリング剤で被覆されている球状マグネタイト粒子を得た。

【0089】別に、11の四つ口フラスコに、フェノール 40g 、37%ホルマリン 60g 、親油化処理されたマグネタイト 400g 、28%アンモニア水 12g 、水 40g を攪拌しながら40分間で 85°C に上昇させ、同温度で180分間反応・硬化させ、マグネタイト粒子と硬化したフェノール樹脂とからなる複合体の生成を行った。

12

*中の含有量をそれぞれ x 、 y 、 z 重量%とすると、球状複合体粒子の比重（ d ）は下記式で表される。

※すると、強磁性体の含有量 x は、 σ_p / σ_1 で表されるから、

★【0090】次に、フラスコ内の内容物を 30°C に冷却し、 0.5l の水を添加した後、上澄み液を除去し、さらに下層の沈殿物を水洗し、風乾した。次いで、これを減圧下（ 50mmHg 以下）に $50\sim 60^\circ\text{C}$ で乾燥して複合体粒子（以下、複合体粒子aという）を得た。

【0091】ここに得られた複合体粒子aは、平均粒子径が $35\mu\text{m}$ であり、図1の走査型電子顕微鏡写真（ $\times 2000$ ）に示す通り、真球に近い球形を呈していた。この球状複合体粒子の主要製造条件及び諸特性を表1に示す。

【0092】実施例2

20 親油化処理を施さなかったこととフェノールの量及び水の量を変化させた以外は、実施例1と同様にして、複合体粒子（以下、複合体粒子bという）を得た。得られた複合体粒子の主要製造条件及び諸特性を表1に示す。

【0093】実施例3

親油化処理剤の種類及び量並びに水の量を変化させた以外は、実施例1と同様にして、複合体粒子（以下、複合体粒子cという）を得た。得られた複合体粒子の主要製造条件及び諸特性を表1に示す。

【0094】

★30 【表1】

実施例	複合体粒子の生成										複合体粒子の特性						
	磁性粒子粉末			硬化剤処理		増感性触媒		72/100 型	材料	水	平均粒径 (μm)	形状	磁性粒子 粉末の 含有率 (%)	飽和磁化 (emu/g)	導電率 (S/cm)	生成粒子	
	種類	平均粒径 (μm)	量 (g)	種類	量 (%)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	量							
																	種類
比較例																	
実施例 1	球状マグネタイト	0.24	400	KBH-403	0.5	アミノエポキシ	12		40	60	40	球状	85.6	77	3×10^{-4}	a	
" 2	"	0.24	400	—	—	"	12		30	60	280	球状	86.7	78	2×10^{-4}	b	
" 3	"	0.24	400	KBH-602	0.75	"	12		40	60	60	球状	82.2	74	2×10^{-4}	c	

【0095】＜磁性粒子粉末と硬化したエポキシ樹脂との球状複合体粒子の生成＞

実施例4～6；

【0096】実施例4

500mlの4つ口フラスコに、水50ml、水酸化ナ*50

*トリウム5.50g、ビスフェノールA20g、エピクロヒドリン10g、無水フタル酸2.0g及び粒子表面が0.5重量%のシランカップリング剤KBM602（信越化学社製）で被覆されているマグネタイト粒子（粒径0.24 μm ）200gを投入して攪拌した。

【0097】1.0～1.5/分の速度で80℃まで昇温した後、該80℃で1.5時間攪拌を続けて、磁性粒子とエポキシ樹脂からなる複合体の生成を行った。

【0098】得られた生成物を分別後、水洗、乾燥処理をして複合体粒子を得た。得られた複合体粒子の平均粒子径が37.0 μ mで、図2の走査型電子顕微鏡写真($\times 2000$)に示す通り、真球に近い球状を呈していた。

【0099】得られた複合体粒子の主要製造条件及び諸特性を表2及び表3に示す。

【0100】実施例5及び6

* 磁性粒子の種類、ビスフェノールの種類及び量、エピクロヒドリンの種類及び量、水酸化ナトリウムの量、硬化剤の種類及び量、水の量を種々変えた以外は、実施例4と同様にして複合体粒子を生成した。

【0101】得られた複合体粒子の主要製造条件及び諸特性を表2及び表3に示す。尚、実施例5及び実施例6におけるトナー帯電量は、平均粒子径が小さいため、測定できなかった。

【0102】

10 【表2】

*

実施例 及び 比較例	複 合 体 粒 子 の 生 成 条 件										生成粒子
	磁性粒子粉末			顔料処理		E372-4 A	2E206F11 A	水酸化 ナトリウム	硬化剤		水
	種類	平均粒径 (μ m)	量 (g)	種類	量 (%)				種類	量 (g)	
実施例4	球状マグネタイト	0.23	200	K3M-602	0.5	20.0	10.0	5.5	硬化剤77%	2.0	50
" 5	"	0.23	200	K3M-602	0.5	20.0	10.0	5.5	"	2.0	60
" 6	"	0.23	200	K3M-602	0.5	20.0	10.0	5.5	"	2.0	70

【0103】

※ ※【表3】

実施例 及び 比較例	複合体粒子の特性							
	生成粒子	平均粒径	形状	磁性粒子 粉末の 含有率	全炭素量	飽和磁化	導電率	トナー 帯電量
		(μm)		(%)	(%)	(emu/g)	(S/cm)	($\mu\text{C/g}$)
実施例4	d	37	球状	82.2	9.8	74	3×10^{-3}	-35.0
" 5	e	13	球状	82.2	10.2	74	2×10^{-3}	-
" 6	f	8	球状	84.4	9.6	74	2×10^{-3}	-

【0104】＜複合体粒子の加熱処理＞

実施例7～11、比較例1；

【0105】実施例7

実施例1で得た球状複合体粒子a 1kgを内容量101の回転式熱処理炉内に入れ、窒素ガスを11/minの流量で流しながら、熱処理炉内を370℃に上げた後2時間処理した。室温まで冷却した後取り出し、加熱処理球状複合体粒子gを得た。

【0106】得られた加熱処理球状複合体粒子gは、分析の結果フェノールが検出され、且つ、導電性を呈していることから、フェノールが部分的に炭化されたことが確認された。

【0107】ここに得られた加熱処理球状複合体粒子gの走査型電子顕微鏡写真(×2000)を図3に、そして主要製造条件及び諸特性を表4に示す。

20* 【0108】100ccのガラス瓶に加熱処理球状複合体粒子50gを入れ、ペイントコンディショナー(RED DEVIL社製)を用いて3時間振とうさせた後に、飽和磁化値及び導電率を測定したところ、初期の値をほぼ維持していた。このことから、加熱処理球状複合体粒子は、ほとんど破壊されておらず、強度が極めて強いことが認められた。

【0109】実施例8～9

複合体の種類及び加熱処理条件を変えた以外は、実施例7と同様にして加熱処理し、加熱処理球状複合体粒子h及びiを製造した。この時の主要製造条件及び諸特性を表4に示す。

【0110】

【表4】

*

実施例 及び 比較例	複合粒子	製造条件			複合体粒子											
		温度 (°C)	時間 (h)	N ₂ 処理量 (l/min)	磁性粒子 粉末の 含有率 (%)	カーボン の含有率 (%)	平均粒径 (μm)	形状	飽和磁化 (emu/g)	導電率 (S/cm)	生成粒子	トナー 帯電量 (μC/g)	強度 (I)	強度 (II) (a-b)/a	球形度 g/w	7μm以上の 樹脂 の含有率
実施例 7	a	370	2	1	89.0	9.2	32	球状	81	1×10 ⁻⁸	g	-39.0	A	0.03	1.1	有
“ 8	b	400	1	3	90.1	8.5	34	球状	82	1×10 ⁻⁸	h	-33.0	A	0.03	1.0	有
“ 9	c	420	2	3	91.2	7.9	250	球状	83	2×10 ⁻⁸	i	-35.0	A	0.02	1.2	有
“ 10	d	400	1	2	90.7	8.2	36	球状	81	2×10 ⁻⁸	j	-22.0	A	0.05	1.1	有
“ 11	f	370	2	3	90.0	9.2	8	球状	81	3×10 ⁻⁸	k	0 —	A	0.03	1.3	有
比較例 1		450	1	1	98.0	1.8	—	不定形	—	—	l	—	C	—	—	—

【0111】実施例8～9で得られた加熱処理球状複合体粒子h及びiの各粒子は、分析の結果、いずれもフェノールが検出され、且つ、導電性を呈していることから、フェノールが部分的に炭化されたことが確認された。

【0112】実施例8～9で得られた加熱処理球状複合体粒子を実施例7と同様にして振とうさせた後に、飽和磁化値及び導電率を測定したところ、初期の値をほぼ維持していた。このことから、加熱処理球状複合体粒子

*は、ほとんど破壊されておらず、強度が極めて強いことが認められた。

【0113】比較例1

実施例1で用いた磁性粒子粉末と市販のポリエチレン樹脂（アドマーNS101；三井石油化学（株）製）をエクストルーダーにて混練した後、粉碎・分級して複合体粒子を製造した。得られた複合体粒子は、不定形の粒子であり、平均粒径33 μ mであって、磁性粒子粉末の含有率が80wt%であった。この複合体粒子を450

21

℃で1時間加熱処理して、得られた粒子1は、導電性を全く示していなかった。そしてこの粒子1は、手で触ると容易に壊れてしまった。

【0114】実施例10

実施例4で得られた複合体粒子1kgを内容量10lの回転式熱処理炉内に入れ、窒素ガスを1l/minの流量で流しながら、熱処理炉内を400℃に挙げ、1時間熱処理した。熱処理炉内を室温まで冷却した後、生成物を取り出し、加熱処理球状複合体粒子jを得た。

【0115】得られた加熱処理球状複合体粒子jの平均粒子径は、36μmで、真球に近い球状(球形度:1.1)を呈していた。得られた加熱処理球状複合体粒子jの製造条件及び諸特性を表4に示す。

【0116】得られた加熱処理球状複合体粒子粉末jは、エポキシ樹脂が検出され、且つ、導電性を示していることから、エポキシ樹脂が部分的に炭化されていることが確認された。

【0117】実施例11

複合体粒子の種類及び加熱処理条件を種々変えた以外は、実施例10と同様にして加熱処理球状複合体粒子を製造した。

【0118】加熱処理球状複合体粒子の製造条件及び諸特性を表4に示す。

【0119】得られた加熱処理球状複合体粒子kの走査型電子顕微鏡写真(×3500)を図4に示す。

【0120】実施例11で得られた加熱処理球状複合体粒子kの粒子はエポキシが検出され、且つ、導電性を示していることから、エポキシ樹脂が部分的に炭化されたことが確認された。

【0121】

22

【発明の効果】本発明に係る球状複合体粒子粉末は、強度が大きく、しかも、大きな飽和磁化値と適当な導電率を有するものである。磁性キャリアや磁性トナー等の静電潜像現像剤用材料、電磁波吸収材用材料、電磁波シールド用材料、ブレーキシューや研磨用材料、潤滑用材料、磁気分離用材料、磁石用材料、イオン交換樹脂用材料、固定化酵素担体用材料、ディスプレイ用表示材料、制振用材料、塗料用材料、ゴム・プラスチック用着色材料、充填材料、補強材料等の材料として好適である。

【0122】また、本発明に係る球状複合体粒子粉末は、強度が大きいため、大きな飽和磁化値と適当な導電率を長期に亘って維持することができるものであり、また、球状であることによって、充填性がよく、また、樹脂への混練及びビヒクルへの混合に際して分散性が優れているという効果をも有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた球状複合体粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

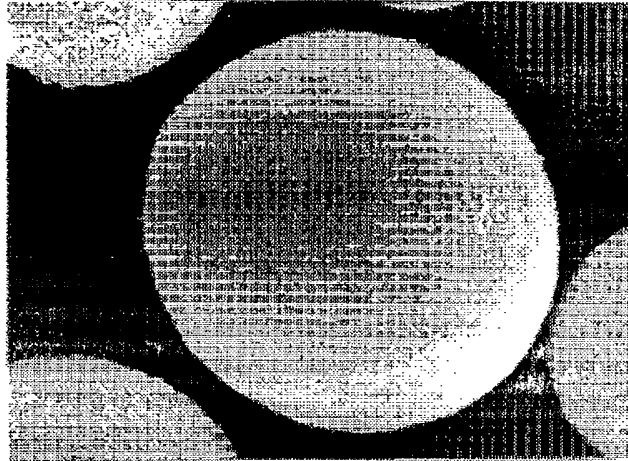
【図2】 実施例4で得られた球状複合体粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

【図3】 実施例7で得られた球状複合体粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×2000)である。

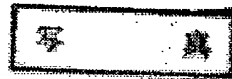
【図4】 実施例11で得られた球状複合体粒子粉末の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真(×3500)である。

【図1】

顕微鏡代用写真

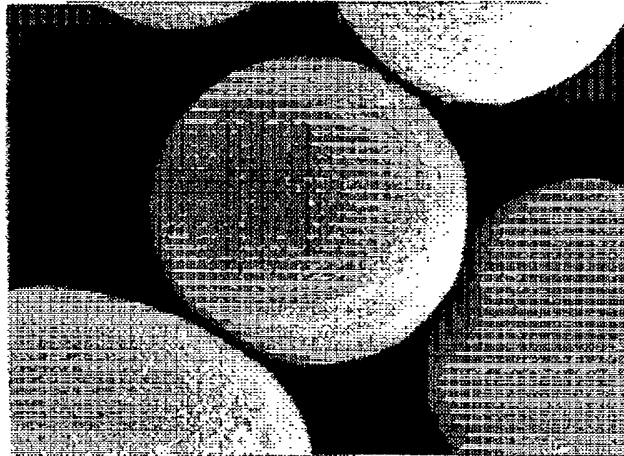


(×2000)



【図2】

顕微鏡代用写真

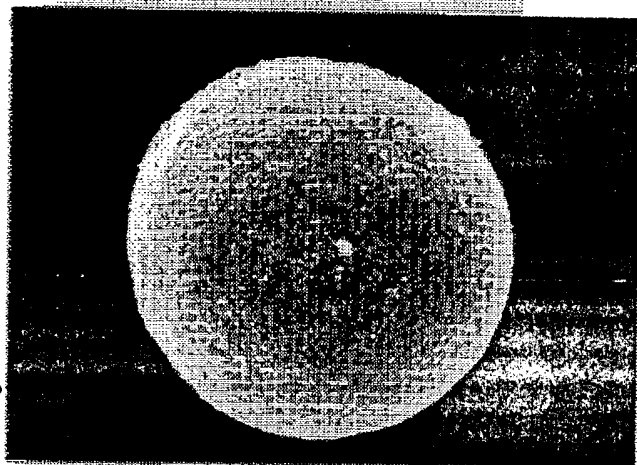


(×2000)



【図3】

図面代用写真

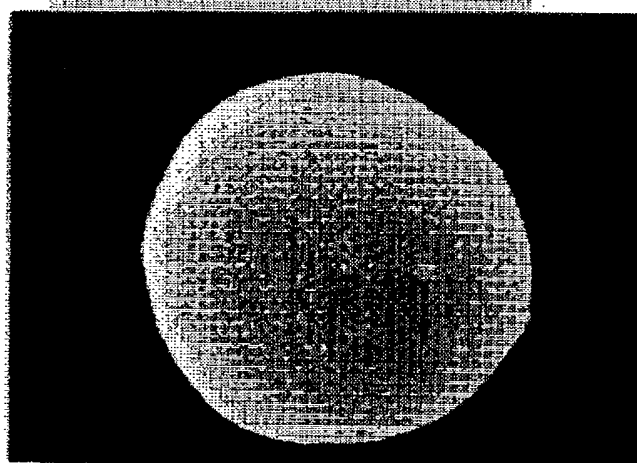


(×2000)

写真

【図4】

図面代用写真



(×3500)

写真

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 63/00	NKU			
101/00				
C09C 1/48	PBE			
G03G 9/083				
9/087				
9/107				
H01F 1/00				
// C01G 49/08	A			
			G03G 9/08	333
			9/10	331
			H01F 1/00	Z